

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-85711

(43)公開日 平成5年(1993)4月6日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z	7003-4G		
C 0 7 C 7/10		9280-4H		
7/12		9280-4H		
13/00		8619-4H		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-276270

(22)出願日 平成3年(1991)9月30日

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 重松 一吉

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72)発明者 那須野 一郎

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74)代理人 弁理士 穂高 哲夫

(54)【発明の名称】 フラーレンC₆₀の精製方法

(57)【要約】

【目的】 グラファイト等の炭素のアーキ放電、レーザーアブレーションなどによって得られたスス等のフラーレンC₆₀を含有するススやその有機溶媒による抽出により得られたフラーレンC₆₀を不純物とともに含有する溶液から、十分に高純度のフラーレンC₆₀を、効率よく分離回収する方法であって、しかも、操作及び工程が簡単で、空時収率が大きく、工業的規模の大量生産にも容易に適用することができる実用上著しく有用な、フラーレンC₆₀の精製方法を提供する。

【構成】 フラーレンC₆₀を含有するススより、有機溶媒により抽出したフラーレンC₆₀を不純物とともに含む溶液を、活性炭と接触処理した後、得られた処理液より有機溶媒を分離除去することによりフラーレンC₆₀を精製する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フラーレンC₆₀を含有するススより、有機溶媒により抽出したフラーレンC₆₀を不純物とともに含む溶液を、活性炭と接触処理した後、得られた処理液より有機溶媒を分離除去することを特徴とするフラーレンC₆₀の精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フラーレンC₆₀の精製方法に関し、より詳しく言うと、例えば、グラファイトのアーキ放電やレーザーアブレーション等によって得られるスス等のフラーレンC₆₀を含有するスス、あるいは該フラーレンC₆₀含有ススを有機溶媒により抽出することによって得られた粗製フラーレンC₆₀の溶液から高純度のフラーレンC₆₀を効率よく分離回収することができる実用上著しく有用なフラーレンC₆₀の精製方法に関する。

【0002】なお、本発明の方法によって得られた精製フラーレンC₆₀は、例えば、導電材料、超導電体の素材等として、電気・電子材料分野をはじめとする各種のフラーレンC₆₀利用分野に好適に利用することができる。

【0003】

【従来の技術】最近、炭素数60、70、84等の閉殻構造型のカーボンクラスター（球状の巨大分子）という新しいタイプの分子状炭素物質が合成され、注目されている。この特殊な構造を有するカーボンクラスターは、フラーレンとも称され、その分子骨格を構成する炭素数によって、フラーレンC₆₀、同C₇₀、同C₈₄などと呼ばれている（単に、C₆₀、C₇₀、C₈₄等とも呼ばれる。）。これらのフラーレン類は、新しい炭素材料であり、また特殊な分子構造を有することからも特異な物性を示すことが期待されるので、その性質及び用途開発についての研究が盛んに進められている。例えば、フラーレン類は、球状の巨大分子であることなど分子レベルでの潤滑剤としての用途が見込まれており、また、均一な炭素数の不飽和性の巨大炭素分子であることなどから、黒鉛等に代わる高特性の導電材料としての期待も大きい。

【0004】これら各種の炭素数のフラーレンの中でも、フラーレンC₆₀は最も合成が容易であり、また、用途の点でも期待が大きい。実際、ごく最近、フラーレンC₆₀にカリウムをドーピングすると絶対温度18Kでも超伝導体となることが見出され、ルビジウム、セシウム等のアルカリ金属の添加によって次々に高温超伝導体を得られことも示され、多方面からの注目を集めている[Nature, 350, 320-322 (1991)、Nature, 350, 600-601 (1991)]。

【0005】このように、フラーレンC₆₀は、電気・電子分野をはじめとする各種の利用分野において、新材

料、新素材としての期待が極めて大きく、それゆえ、できるだけ高純度のものを大量に生産する技術の開発が望まれている。

【0006】ところで、これらフラーレン類は、グラファイト等の炭素のアーキ放電（抵抗加熱法）やレーザーアブレーション（レーザー蒸発法）によって容易に生成することが知られているが、その際、得られるのはフラーレン類を少量含有するススである。そこで、フラーレン類をこのスス状物質から分離（濃縮）精製する技術が重要となる。この分離・精製方法を含めた従来のフラーレン類の製造技術としては、上記の方法で得たススから、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素により抽出分離して粗製のフラーレン類とし、さらに、これを中性アルミナカラム等を用いてクロマト分離によって単離精製するという方法が知られている[Nature, 347, 354-358 (1990)]。ここで、フラーレン類の抽出に芳香族炭化水素を用いるのは、フラーレン類に対する溶解性等の点で有利であるからである。

【0007】しかしながら、該スス状物質から単に芳香族溶媒等によって抽出するだけでは、十分に高純度のフラーレン類を得ることが困難である。実際、フラーレンC₆₀を含有するススを芳香族炭化水素等の有機溶媒によって抽出するとフラーレンC₆₀を効率よく抽出できるものの得られた抽出液中にはフラーレンC₆₀の他に種々の不純物が含有されており、この溶液からそのまま溶媒を分離除去しただけでは高純度のフラーレンC₆₀を得ることができない。

【0008】そこで、高純度のフラーレンC₆₀を得るために、従来、上記のように抽出法で得た粗製のフラーレンC₆₀（フラーレンC₆₀と不純物を含有する溶液や粉末）をカラムクロマト法によって分離精製し高純度のフラーレンC₆₀を得るという方法を採用していた。しかしながら、こうしたカラムクロマトによる精製法では、少量の精製には容易に適用できるものの、大量の精製品を得る目的には実用的でないなどの問題点がある。それゆえ、上記のスス等のフラーレンC₆₀を含有するススやその有機溶媒抽出によって得られた粗製フラーレンC₆₀の溶液から、高純度のフラーレンC₆₀を容易に大量生産可能な工業的な精製法の開発が強く望まれていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の事情を鑑みてなされたものである。本発明の目的は、グラファイト等の炭素のアーキ放電、レーザーアブレーションなどによって得られたスス等のフラーレンC₆₀を含有するススやその有機溶媒による抽出により得られたフラーレンC₆₀を不純物とともに含有する溶液から、十分に高純度のフラーレンC₆₀を、効率よく分離回収する方法であって、しかも、操作及び工程が簡単で、空時収率が大きく、工業的規模の大量生産にも容易に適用することができる実用上著しく有用な、フラーレンC₆₀の精製方法

を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、各種の方法によって得られたフラーレンC₆₀含有ススから、適当な有機溶媒を用いて抽出したフラーレンC₆₀を不純物とともに含む溶液に対して、活性炭に接触させるという特定の処理を施すことによって該不純物を活性炭とともに効率よく除去することができ、得られた処理液から常法に従って有機溶媒を分離除去することによって十分に高純度のフラーレンC₆₀を収率よく得ることができることを見出した。また、この方法は、原料ススやその抽出液を大量に効率よく処理するという工業的規模の大量生産にも容易に適用することができ、しかも、操作が簡単で工程も少ないので工業的に極めて有利な精製方法であることが分かった。

【0011】以上の知見に基づいて、本発明者らは、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、フラーレンC₆₀を含有するススより、有機溶媒により抽出したフラーレンC₆₀を不純物とともに含む溶液を、活性炭と接触処理した後、得られた処理液より有機溶媒を分離除去することを特徴とするフラーレンC₆₀の精製方法を提供するものである。

【0012】本発明の方法においては、フラーレンC₆₀を含有するススより、有機溶媒により抽出したフラーレンC₆₀を不純物とともに含む溶液を、活性炭と接触処理することが重要である。

【0013】ここで、前記有機溶媒による抽出処理工程の原料として使用されるフラーレンC₆₀含有スス（以下、原料ススと呼ぶことがある。）は、その製造方法としては特に制限はなく、公知の方法等の各種の方法によって製造されたものを使用することができる。具体的には、例えば、グラファイトのアーカ放電やレーザーアブレーションにより得られたフラーレンC₆₀含有スス等が好適に使用される。なお、これらのフラーレンC₆₀を含有する原料ススには、有機溶媒抽出に供する前に必要に応じて適宜、例えばエーテル洗浄処理等の前処理が施されてもよい。また、これらのフラーレンC₆₀含有ススは、1種単独で使用してもよく、あるいは異なった方法や条件によって製造されたものを混合するなど2種以上を混合物等として併用してもよい。

【0014】前記原料スス（フラーレンC₆₀含有スス）からフラーレンC₆₀（粗製フラーレンC₆₀）の抽出に抽出剤として使用する前記有機溶媒としては、フラーレンC₆₀に対して十分な溶解性を有するものであれば各種の有機溶媒（単独溶媒又は混合溶媒）が使用可能であるが、通常は、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素などが好適に使用される。なお、これらの芳香族炭化水素は、1種単独溶媒としても、あるいは2種以上の混合溶媒としても好適に使用

用することができる。また、これらの抽出用芳香族炭化水素溶媒は、本発明の目的を阻害しない範囲で、他の有機溶媒等の他の成分を含有した状態で使用することもできる。

【0015】この抽出方法としても、特に制限はなく、公知の方法等の各種の抽出方法が採用可能であり、例えば、ソックスレー抽出法、加熱加圧による連続抽出法等の各種の方法を単独であるいは適宜組み合わせ使用することができる。

10 【0016】こうして抽出工程から回収された有機溶媒抽出液は、フラーレンC₆₀とともに各種の不純物（例えば、フラーレンC₆₀以外のフラーレン類や他の形態の炭素類もしくは炭素化合物等）を含有している粗製のフラーレンC₆₀の溶液である。

【0017】本発明の方法においては、このように有機溶媒により抽出されたフラーレンC₆₀を不純物とともに含む溶液を活性炭との接触処理に供する。

20 【0018】この活性炭との接触処理に供する溶液（以下、この活性炭処理に供する粗製フラーレン溶液を原料溶液と呼ぶことがある。）としては、通常は、前記有機溶媒抽出によって得た抽出液そのものが好適に使用されるが、場合によっては、該抽出液に対して適宜濃度や組成の調整を行った溶液も好適に使用される。

30 【0019】もちろん、上記のようにして得た抽出液から有機溶媒を分離除去して得られた粗製のフラーレンC₆₀を再び前記芳香族炭化水素等の適当な溶媒に溶解し、その溶液を前記活性炭との接触処理に供してもよい。すなわち、予め有機溶媒による抽出によって得られた粗製のフラーレンC₆₀（粉末等）が入手可能な場合には、その溶液を前記活性炭との接触処理に供してもよく、また、予め前記のようにして有機溶媒によって抽出されたフラーレンC₆₀と不純物とともに含む溶液が入手可能な場合には、これを活性炭との接触処理に供することができる。このように有機溶媒による抽出処理がすでになされている場合には、前記有機溶媒による抽出工程を省略することができる。

40 【0020】前記活性炭との接触処理に供する溶液（フラーレンC₆₀を不純物とともに含む溶液）における溶媒としては、前記した芳香族炭化水素もしくはこれを主成分とする芳香族炭化水素系溶媒が好適に使用される。すなわち、本発明の方法においては、前記抽出用溶媒として芳香族炭化水素（系）溶媒を用い、その抽出工程から得られた抽出液を活性炭との接触処理に供するという連続方式が好適に採用することができるので、この点においても工程を著しく簡略化することができるという利点を有している。

50 【0021】前記活性炭としては、石炭系、石油系等の鉱物もしくは鉱油系の活性炭、木炭系のものやヤシガラ炭等の植物系の活性炭、骨炭等の動物系の活性炭など各種のものが使用可能である。これらの中でも、通常は、

鉱油系や植物系の活性炭が好適に使用される。活性炭の形状、粒径としても特に制限はなく、例えば、粉末状、粒状のものなどいずれのものも使用可能である。その形状や粒径は、接触効率やその後の分離工程の効率等を考慮して適宜選定すればよい。なお、これらの各種の活性炭は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を混合するなどして併用することもできる。

【0022】前記溶液と活性炭との接触処理方式としては、特に制限はなく、各種の処理方式が適用可能である。通常は、例えば、前記溶液に活性炭を添加し、攪拌することによって処理する方式が好適に採用される。その際、処理温度を、通常、常温～200℃、好ましくは常温～100℃の範囲の温度に設定するのがよい。この処理における系の圧力としては、特に制限はなく、常圧もしくは処理系の自圧、加圧などいずれも採用可能である。すなわち、この活性炭との接触処理は、常温常圧下、加熱常圧下、加熱加圧下、常温加圧下など種々の条件で実施することができる。この活性炭処理を十分に行うための処理時間は、活性炭の種類、使用量、処理条件等の他の条件によって異なるので一律に定めることができないが、通常は、1分間～2時間程度の処理で十分である。

【0023】なお、前記活性炭処理は、上記のような活性炭を懸濁状態で用いる方式に限定されるものではなく、例えば、活性炭を固定層等として用いて、これに前記溶液を流通させる方式などの他の方式によっても好適に行いうる。

【0024】活性炭の使用量は、処理に供する溶液中の溶質1gに対して、通常、0.01～100g、好ましくは0.05～10gの範囲に選定するのが適当である。ここで、もし活性炭の使用量が、処理する溶液中の溶質1g当たり0.01g未満であると該溶液からの不純物の除去（活性炭による吸着除去）が不十分となり、したがって、得られた処理液中に不純物が残留しやすく、本発明の目的を十分に達成することができなくなる。一方、活性炭の使用量が、処理する溶液中の溶質1g当たり100gを超えると該溶液中のフラーレンC₆₀の活性炭に対する吸着量が無視できなくなり、所望のフラーレンC₆₀の収率（回収率）が低下することがある。

【0025】以上のように、有機溶媒抽出によって得られたフラーレンC₆₀を不純物とともに含む溶液を活性炭と接触処理することによって、該溶液中の不純物が活性炭に選択的に吸着され、したがって、この活性炭処理後の溶液は、原料溶液中のフラーレンC₆₀がほぼそのまま残された高純度のフラーレンC₆₀の溶液となる。

【0026】本発明の方法においては、以上のようにして活性炭との接触処理を行った後、その生成系から、処理された溶液である高純度のフラーレンC₆₀溶液を回収すべく、活性炭（不純物を吸着した活性炭）を分離除去する。この活性炭と処理された溶液の分離は、公知の方

法等の各種の方法によって容易に行うことができる。

【0027】例えば、前記活性炭処理を懸濁方式によって行った場合には、前記活性炭の分離除去を、濾過法、遠心分離法などによって好適に行うことができる。中でも濾過による分離方法が特に好適に使用される。この濾過による分離は、常法に従って容易に行うことができ、例えば、常温常圧濾過、加熱常圧濾過、加熱加圧濾過、常温加圧濾過、常温減圧濾過、加熱減圧濾過等の各種の濾過方式を適用して行うことができる。活性炭を固定層として用いた流通方式の場合には、活性炭と処理液は自動的に分離されるが、この場合、もし、回収液中に活性炭等の固体微粒子が混入した場合には、該微粒子を上記のように濾過法等によって除去すればよい。

【0028】なお、以上のように濾過等によって分離された活性炭には、一般に、微量のフラーレンC₆₀が溶媒とともに付着している。そこで、フラーレンC₆₀の回収率をより高めるために、付着したフラーレンC₆₀を回収すべく該活性炭を適当な洗浄用溶媒によって洗浄することも好適に行われる。この洗浄回収液は、前記分離回収液に混合してまとめて回収してよい。

【0029】この洗浄用溶媒としては、通常、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等の前記芳香族炭化水素（系）溶媒が好適に使用される。この洗浄用溶媒は、活性炭処理に供した溶液を構成している溶媒と、必ずしも同じ種類及び組成のものでなくてもよいが、溶媒のリサイクル使用による経済性の向上等のプロセス全体の効率を考慮した場合、同様のものが好適に使用される。例えば、前記抽出用溶媒としてトルエンを用い、抽出工程で得られたトルエン溶液を前記活性炭処理に供した後、分離した活性炭をトルエンで洗浄する方法を特に好ましい態様として例示することができる。

【0030】以上のようにして、活性炭処理により不純物が選択的にかつ十分に除去された処理液（高純度のフラーレンC₆₀の溶液）を効率よく分離回収することができる。

【0031】本発明の方法においては、以上のようにして活性炭処理工程から分離回収された処理液（高純度のフラーレンC₆₀の溶液）から、有機溶媒を分離除去することによって高純度に精製されたフラーレンC₆₀を得る。この処理液からの有機溶媒の分離除去は、種々の方法によって行うことができるが、通常は、常法に従って該溶液から有機溶媒を、減圧蒸留や常圧蒸留等、好ましくは減圧蒸留によって、留去する方法が好適に採用される。このように有機溶媒を留去することによって、その残渣として固体状（結晶状）の精製フラーレンC₆₀が得られる。こうして得られる精製フラーレンC₆₀は、乾燥の程度によっては、結晶中に数%程度の溶媒を含有した状態で得られるが、本発明で言う精製フラーレンC₆₀は、このように微量の溶媒を含有しているものであってもよい。もちろん、必要に応じて、適宜乾燥させて、

溶媒を十分に除去してもよい。すなわち、前記有機溶媒の分離除去もしくは精製フラーレン C_{60} の乾燥は必ずしも完全に行わないでもよく、製品の使用目的等に応じて種々の乾燥度の精製フラーレン C_{60} として取得することができる。また、場合によっては、有機溶媒の分離除去の程度を調節して、種々の濃度の精製フラーレン C_{60} の溶液又は分散液として回収し、これを本発明の方法による製品として利用することもできるし、さらには、前記活性炭処理後回収された高純度の精製フラーレン C_{60} の溶液を、本発明の方法における中間製品として利用することもできる。

【0032】また、有機溶媒を分離除去して得た精製フラーレン C_{60} を、再結晶して、さらに高純度の精製フラーレン C_{60} とすることもできる。

【0033】以上、本発明の精製方法によって、フラーレン C_{60} を含有する原料スス（あるいは、すでに有機溶媒抽出された粗製フラーレン C_{60} の溶液）から、高純度に精製されたフラーレン C_{60} を収率よく、しかも簡単な操作及び工程によって効率よく回収することができる。また、本発明の方法の場合、溶媒抽出、活性炭処理、溶媒留去等の溶媒分離等のいずれも大量生産方式に適した工程からなっているので、高度に精製されたフラーレン C_{60} を容易に大量生産することもできるので、例えば、従来のカラム分離を用いる精製法等と比較して工業的に著しく有利である。

【0034】本発明の方法によって得られた精製フラーレン C_{60} （あるいは、その溶液）は、例えば、導電材料、超伝導体の素材など、電気・電子分野をはじめとする各種のフラーレン C_{60} 利用分野に好適に使用することができる。その際、この精製フラーレン C_{60} は、使用目的に応じて、種々の乾燥度の粉末（結晶）、溶液、分散液、他の各種の物質との混合物や組成物等の種々の形態で利用することができる。

【0035】

【実施例】以下に、本発明の実施例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

原料ススとして、グラファイトのアーキ放電によって得られたフラーレン C_{60} 含有ススを用い、該スス5gをソックスレー抽出器を用いて1リットルのトルエンで抽出処理して抽出液を得た。得られた抽出液全量を濃縮して500mlの溶液とし、該溶液に活性炭粉末（和光純薬社製）20gを添加し、70℃に加熱攪拌下で15分間処理した。得られた処理混合液より、濾過によって活性炭を分離除去し、濾過の活性炭を少量のトルエンで数回洗浄し、洗液を濾液に混合して回収した。この回収液からエバポレーターを用いて溶媒のトルエンを留去し、得られた残渣を真空下、100℃で12時間乾燥させ目的とする精製物を得た。収量は260mgであった。この

得られた精製物をマスペクトルで分析したところ C_{60} に由来するピーク [$M^+ = 720 (^{12}C_{60})$ 、 $M^+ = 721 (^{12}C_{59}^{13}C_1)$ 、 $M^+ = 722 (^{12}C_{58}^{13}C_2)$ 、 $M^+ = 360 (^{12}C_{60})$] など天然同位元素組成の C_{60} に特有のピーク)のみが観察された。また、 ^{13}C -NMR分析では、143.2ppmに C_{60} に特有のピークが観察された。これらの結果等から、上記の得られた精製物が純粋なフラーレン C_{60} であることが確認された。

【0036】実施例2

実施例1において、活性炭の添加量を5gとし、かつ、加熱攪拌時間を2時間とした以外は、実施例1と同様にして精製物を得た。収量は160mgであった。この精製物も実施例1で得た精製物と同様のマスペクトル及びNMRスペクトルを示し、これが、純粋なフラーレン C_{60} であることが確認された。

【0037】比較例1

実施例1で用いたものと同じ原料スス5.0gを実施例1と同様にしてトルエンで抽出処理し、抽出液を得た。この抽出液から溶媒を留去したところフラーレン C_{60} を主成分とし不純物を含むスス状物が450mg得られた。

【0038】次に、この得られたスス状物（粗製のフラーレン C_{60} ）を、中性アルミナを分離剤とし、ヘキサンを展開溶媒として、カラムクロマト分離を行い、フラーレン C_{60} に相当するフラクションを分取した。この分取液から溶媒を留去し、精製物を380mg得た。この精製物は、実施例1で得た精製物と同様のマスペクトル及び ^{13}C -NMRの結果を与え、同様に純粋なフラーレン C_{60} であることが確認された。

【0039】なお、上記カラムクロマト分離の際の中性アルミナの使用量は3kg、展開溶媒の使用量は21リットルであり、分離に要した時間は12時間であった。このように、従来法であるカラムクロマト分離による精製法の場合は、少量の精製に対しても多量の分離剤や展開溶媒を必要とし、操作時間も長く、従来から一般に言われているように、大量生産には不相当であり、工業的には不利であるということが確認された。

【0040】これに対して、上記実施例1及び2からも容易にわかるように、本発明の活性炭処理等を用いる精製方法は、短時間で高純度のフラーレン C_{60} を単離精製することができ、全工程を通して工業的大量処理が容易であるので、工業的な精製方法として好適である。

【0041】

【発明の効果】本発明の方法によると、グラファイト等の炭素のアーキ放電、レーザーアブレーション等によって得られたフラーレン C_{60} 含有ススより従来法等によって有機溶媒で抽出された粗製のフラーレン C_{60} の溶液に対して、活性炭処理を行い不純物を選択的に吸着除去するという特定の方法を用いているので、極めて高純度の

フラーレンC₆₀を、十分に高い回収率で効率よく分離回収することができ、しかも、操作及び工程が簡単で、空時収率も大きいので、工業的規模の大量生産にも容易に適用することができる。すなわち、本発明によると、高

純度のフラーレンC₆₀を得るための工業的な精製方法として著しく有利なフラーレンC₆₀の精製方法を提供することができる